

012517558 **Image available*

WPI Acc No: 99-323664/199927

Anti-bacterial/anti-fungal resin sheet - comprises polyvinyl
polychloride, a linear ether ester and an ammonium salt in formulation
with high thermal stability on moulding

Patent Assignee: SEKISUI CHEM IND CO LTD (SEKI)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	----------	------

JP 11116752	A	19990427	JP 97285252	A	19971017	C08L-027/06	199927 B
-------------	---	----------	-------------	---	----------	-------------	----------

Priority Applications (No Type Date): JP 97285252 A 19971017

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
--------	------	-----	----	--------------	-------------	--------

JP 11116752	A		7			
-------------	---	--	---	--	--	--

Abstract (Basic): JP 11116752 A

An antibacterial-antifungal resin composition comprises:

- (a) 100 pts.wt. polyvinyl chloride (PVC);
- (b) 0.3-130 pts.wt. an ester-ether compound; and
- (c) 0.2-20 pts.wt. an ammonium salt of formula:

(1).

(where: R1, R2, or R3 = 5-24C alkyl; and remaining = 1-5C alkyl; R4 = 2-4C alkyl; n=1-5; X= anion Cl-, ClO3- or ClO4-).

USE - None given.

ADVANTAGE - The antibacterial-antifungal resin compositions have good antistatic properties, high thermal stability on moulding, long bleed resistance and provide long-term antibacterial and antifungal performance.

.

'

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-116752

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月27日

(51) Int.Cl. ⁸		識別記号	F I
C 0 8 L	27/06		C 0 8 L 27/06
A 0 1 N	25/10		A 0 1 N 25/10
	33/12	1 0 1	33/12 1 0 1
C 0 8 K	5/10		C 0 8 K 5/10
	5/19		5/19
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)			
(21) 出願番号	特願平9-285252		
(22) 出願日	平成9年(1997)10月17日		
(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号		
(72) 発明者	草野 哲也 大阪府堺市築港新町3-5-1 積水化学 工業株式会社内		

(54) 【発明の名称】 抗菌・防黴性樹脂組成物

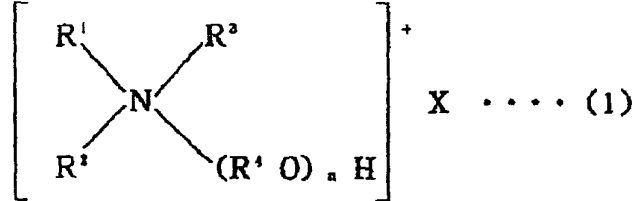
(57) 【要約】

【課題】 帯電防止性、成形時の熱安定性に優れ、かつ、長期間にわたって耐ブリード性及び抗菌・防黴性能が持続する抗菌・防黴性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 塩化ビニル系樹脂、アルキル鎖中にエーテル結合を有するエステル及び下記一般式(1)で表されるアンモニウム塩を配合してなる。

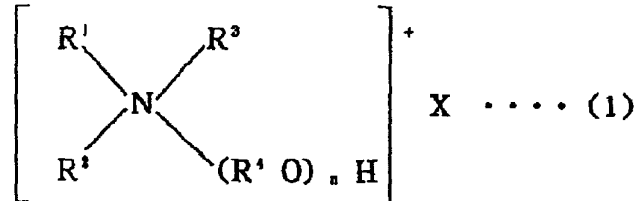
【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩化ビニル系樹脂100重量部、アルキル鎖中にエーテル結合を有するエステル0.3～130重量部及び下記一般式(1)で表されるアンモニウム塩



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 のうち、いずれか1つは、炭素数5～24のアルキル基を表し、他は、同一又は異なって、炭素数1～5のアルキル基を表す。 R^4 は、炭素数2～4のアルキレン基を表す。 n は、1～15の整数を表す。 X は、塩酸、塩素酸又は過塩素酸由来のアニオンを表す)

【請求項2】 請求項1記載の抗菌・防麩性樹脂組成物に、更に、安定剤を配合してなることを特徴とする抗菌・防麩性樹脂組成物。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 のうち、いずれか1つは、炭素数5～24のアルキル基を表し、他は、同一又は異なって、炭素数1～5のアルキル基を表す。 R^4 は、炭素数2～4のアルキレン基を表す。 n は、1～15の整数を表す。 X は、塩酸、塩素酸又は過塩素酸由来のアニオンを表す)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、抗菌・防麩性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、住宅・生活環境の諸変化により、室内の密閉性が高まるに伴って保湿・保温性が向上し、その結果塩化ビニル系樹脂である住宅内の床材、壁紙等に広範囲にわたり細菌・真菌類等が繁殖し、悪影響を及ぼしている。例えば、繁殖した細菌・真菌類等による、しみ、変色等の外観上の影響のみならず、内装材の変質、劣化を招いたり、さらに繁殖した微生物は、ダニの餌になったり、アレルギー性疾患の原因となるため、大きな社会問題となっている。また、これらの内装材上を歩行することによって、靴底又は靴表皮に付着した細菌・真菌類がばらまかれるため、その繁殖を助長する結果となっている。

【0003】また、クレジットカード、ICカード等のカード類に細菌・真菌類等が繁殖すると、しみ、変色な

ど、2～20重量部を配合してなることを特徴とする抗菌・防麩性樹脂組成物。

【化1】

【請求項3】 塩化ビニル系樹脂100重量部、アルキル鎖中にエーテル結合を有するエステル0.3～130重量部、下記一般式(1)で表されるアンモニウム塩0.2～20重量部、ならびに、金属石鹸系安定剤、有機錫系安定剤及びアンチモン系安定剤から選ばれる1種以上の安定剤0.1～6重量部を配合してなることを特徴とする抗菌・防麩性樹脂組成物。

【化2】

どの外観上の影響だけでなく、カードの性能低下を招くという問題点も指摘されている。

【0004】一般に、靴は通気性に乏しく、発汗によって、内部が高温、多湿となり細菌・真菌類等が繁殖しやすい条件となる。細菌・真菌類等が繁殖すると、しみ、変色などの外観上の影響だけでなく、靴の変質、劣化を招いたり、悪臭などの問題を引き起こす原因となっている。このような問題をなくするために、例えば、活性炭等を配合した中敷きシート等が使用されているが、成形、裁縫、加工等が複雑であるため、高価なものとなっている。

【0005】これらの微生物の繁殖を防ぐため、細菌・真菌類等に対する強力な殺菌力を有し、かつ、人体に対する毒性が低いものとして、第四級アンモニウム塩が知られている。しかしながら、第四級アンモニウム塩を単独で塩化ビニル系樹脂に添加すると、熱安定性が低下し成形が困難になるばかりでなく、塩化ビニル系樹脂との相溶性が劣るため、経時によってブリードアウトが起こり、べたつきや表面汚染の原因となり、かつ、抗菌・防麩性能の持続性も損なわれるという問題点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点を鑑み、成形時における熱安定性に優れ、長期間にわたって、耐ブリード性及び抗菌性・防麩性が持続する抗菌・防麩性樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1記載の発明（以下、第1発明という）である抗菌・防麤性樹脂組成物は、塩化ビニル系樹脂100重量部、アルキル鎖中にエーテル結合を有するエステル0.3～130重量部及びアンモニウム塩0.2～20重量部を配合してなることを特徴とする。

【0008】本発明の請求項2記載の発明（以下、第2発明という）である抗菌・防麤性樹脂組成物は、上記第1発明の樹脂組成物に、更に、安定剤を配合してなることを特徴とする。

【0009】本発明の請求項3記載の発明（以下、第3発明という）である抗菌・防麤性樹脂組成物は、塩化ビニル系樹脂100重量部、アルキル鎖中にエーテル結合を有するエステル0.3～130重量部、下記一般式

(1)で表されるアンモニウム塩0.2～20重量部、ならびに、金属石鹸系安定剤、有機錫系安定剤及びアンチモン系安定剤から選ばれる1種以上の安定剤0.1～6重量部を配合してなることを特徴とする。

【0010】以下、第1発明について説明する。第1発明で用いられる塩化ビニル系樹脂としては、特に限定されず、例えば、塩化ビニル単独重合体；塩化ビニルと、エチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル等の単量体との共重合体などが挙げられる。また、要求される性能に応じて、他のニトリルブタジエンゴムなどのゴム系樹脂などを併用することもできる。

【0011】上記塩化ビニル系樹脂の平均重合度は、カレンダー加工の場合、700～1800が好ましく、より好ましくは1000～1500である。平均重合度が700未満であると、流動性及び成形加工性には優れるものの、成形品の機械的強度、耐摩耗性、高温使用時における形状保持力などが低下し、平均重合度が1800を超えると、流動性及び成形加工性が低下するとともに、成形歪みが大きくなり成形品に収縮が発生する。

【0012】また、ペースト加工の場合、平均重合度700～1700の発泡用低重合度ペーストレジン又は成形品用中重合度ペーストレジンを用いるのが好ましく、

より好ましくは1000～1500である。平均重合度が700未満であると、流動性及び成形加工性には優れるものの、成形品の機械的強度、耐摩耗性、高温使用時における形状保持力などが低下し、平均重合度が1700を超えると、流動性及び成形加工性が低下するとともに、成形歪みが大きくなり成形品に収縮が発生する。

【0013】第1発明で用いられるアルキル鎖中にエーテル結合を有するエステルとしては、特に限定されず、例えば、多価カルボン酸とグリコール類のモノアルキルエーテルとのエステル化反応によって得ることができるもの等が挙げられる。

【0014】上記多価カルボン酸としては、例えば、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などの芳香族系多価カルボン酸、アジピン酸等の脂肪族多価カルボン酸等が挙げられる。

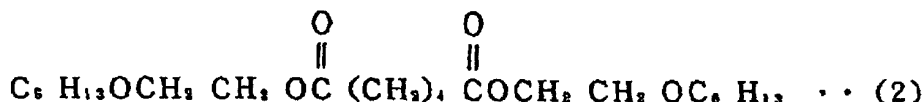
【0015】上記グリコール類のモノアルキルエーテルとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール等のモノアルキルエーテル等が挙げられ、具体例としては、例えば、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールn-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、ジエチレングリコールn-ヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。

【0016】上記エステル化反応の条件は公知であり、反応温度及び圧力は、広範囲内において適宜決定することができる。上記エステル化反応の反応温度は、80～250℃が好ましく、より好ましくは160～230℃である。反応物の熱分解を最小にするため、230℃を超える高温は避けることが好ましい。

【0017】上記アルキル鎖中にエーテル結合を有するエステルとしては、下記式(2)で表される、分子中に脂肪族エーテル構造を有するエステルも好適に用いられる。

【0018】

【化3】



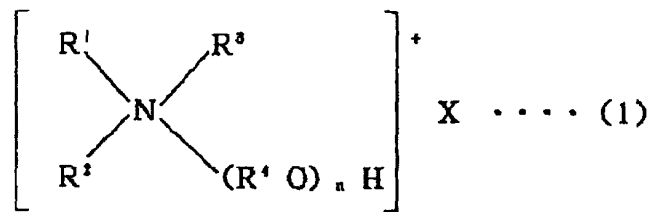
【0019】第1発明の抗菌・防麤性樹脂組成物において、上記アルキル鎖中にエーテル結合を有するエステルの配合量は、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して0.3～130重量部であり、好ましくは3～70重量部である。配合量が、0.3重量部未満では、得られる成形体の柔軟性が不足すると共に抗菌・防麤性の持続性が低下し、130重量部を超えると上記アルキル鎖中に

エーテル結合を有するエステルがブリードアウトし、成形体の表面を汚染するので、上記範囲に限定される。

【0020】第1発明で用いられるアンモニウム塩は、下記一般式(1)で表されるものである。

【0021】

【化4】



【0022】式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうち、いずれか1つは、炭素数5～24のアルキル基を表し、他は、同一又は異なって、炭素数1～5のアルキル基を表す。 R^4 は、炭素数2～4のアルキレン基を表す。 n は、1～15の整数を表す。 X は、塩酸、塩素酸又は過塩素酸由来のアニオンを表す。

【0023】上記 R^1 、 R^2 及び R^3 のうち、いずれか1つのアルキル基の炭素数が、5未満であると、抗菌・防麩性が著しく低下し、24を超えると、上記アルキル鎖中にエーテル構造を有するエステルが上記塩化ビニル系樹脂と相溶せず、得られる成形体の表面に浸出し外観が低下するので、上記範囲に限定され、好ましくは炭素数8～18である。

【0024】また、上記 R^1 、 R^2 及び R^3 のうち、上記以外の他の2つのアルキル基の炭素数が、5を超えると、上記アルキル鎖中にエーテル結合を有するエステルが上記塩化ビニル系樹脂と相溶せず、得られる成形体の

表面に浸出し外観が低下するので、上記範囲に限定され、好ましくは炭素数1～2のアルキル基である。

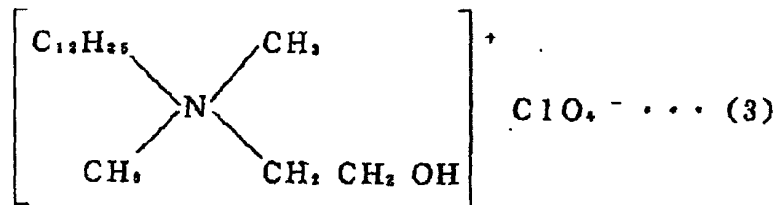
【0025】上記 R^4 で表されるアルキレン基の炭素数が、2未満であると十分な抗菌・防麩性が得られず、4を超えると、上記塩化ビニル系樹脂と相溶せず、得られる成形体の表面に浸出して外観が低下するので、上記範囲に限定され、好ましくは炭素数2～3である。

【0026】上記 n が、15を超えると、上記塩化ビニル系樹脂と相溶せず、得られる成形体の表面に浸出して外観が低下するので、上記範囲に限定され、好ましくは1～5である。

【0027】上記一般式(1)で表されるアンモニウム塩としては、例えば、下記式(3)で表されるもの等が挙げられる。

【0028】

【化5】



【0029】第1発明の抗菌・防麩性樹脂組成物において、上記アンモニウム塩の配合量は、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して0.2～20重量部である。配合量が、0.2重量部未満であると、得られる成形体の抗菌・防麩性が低下し、20重量部を超えると、アンモニウム塩が上記塩化ビニル系樹脂と相溶せず、得られる成形体の表面へ浸出して外観が低下し、耐熱性、耐水性が低下するので、上記範囲に限定され、好ましくは1～10重量部である。

【0030】第1発明の抗菌・防麩性樹脂組成物には、更に必要に応じて、可塑剤、安定剤、安定化助剤、充填剤、着色剤、滑剤等を配合されてもよい。

【0031】上記可塑剤としては、特に限定されず、例えば、リン酸トリクレジル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジオクチル等が挙げられる。

【0032】上記安定剤としては特に限定されず、例えば、金属石鹸系、有機錫系、鉛系、アンチモン系等の安定剤が挙げられ、これらは単独で使用されてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0033】上記安定剤の配合量は、塩化ビニル系樹脂

100重量部に対して0.1～6重量部が好ましく、より好ましくは0.5～3重量部である。配合量が、0.1重量部未満では得られる成形体の熱安定性が低下することがあり、6重量部を超えると安定剤がブリードアウトし、得られる成形体の表面が汚染されることがある。

【0034】上記安定化助剤としては、特に限定されず、例えば、エポキシ植物油等のエポキシ化合物；トリアルキルホスファイト、アルキルアリールホスファイト等のホスファイト；アセチルアセトン、ジベンゾイルメタン等のβ-ジケトン；ペンタエリスリトール等のポリオール；3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシトルエン等のフェノール系抗酸化剤；紫外線吸収剤；ヒンダードアミン系光安定剤等が挙げられ、これらは単独で使用されてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0035】上記充填剤としては、特に限定されず、例えば、炭酸カルシウム、タルク、クレー、ケイ酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム等が挙げられる。

【0036】上記着色剤としては、特に限定されず、例えば、酸化チタン、カーボンブラック、フタロシアニングリーン、クロムイエロー等が挙げられる。上記着色剤

の配合量は、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して1～6重量部が好ましい。1重量部未満であると、着色効果に乏しい上に着色剤が均一に分散しにくく、6重量部を超えると、着色効果が比例的に増加せず不経済となることがある。

【0037】上記滑剤としては、例えば、高級脂肪酸エステル、低分子量ポリエチレン等が挙げられる。

【0038】第2発明の抗菌・防麩性樹脂組成物は、塩化ビニル系樹脂、アルキル鎖中にエーテル結合を有するエステル、一般式(1)で表されるアンモニウム塩、及び安定剤を配合してなることを特徴とする。上記安定剤としては、第1発明において使用される安定剤と同様のものが用いられる。

【0039】以下、第3発明について説明する。第3発明の抗菌・防麩性樹脂組成物は、塩化ビニル系樹脂、アルキル鎖中にエーテル結合を有するエステル、一般式

(1)で表されるアンモニウム塩、ならびに、金属石鹸系安定剤、有機錫系安定剤及びアンチモン系安定剤から選ばれる1種以上の安定剤を配合してなることを特徴とする。

【0040】塩化ビニル系樹脂、アルキル鎖中にエーテル結合を有するエステル、及び、一般式(1)で表されるアンモニウム塩としては、第1発明と同様のものが用いられる。

【0041】第3発明の抗菌・防麩性樹脂組成物において、上記アルキル鎖中にエーテル結合を有するエステルの配合量は、第1発明と同様の理由により、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して0.3～130重量部であり、好ましくは3～70重量部である。

【0042】第3発明の抗菌・防麩性樹脂組成物において、上記アンモニウム塩の配合量は、第1発明と同様の

理由により、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して0.2～20重量部であり、好ましくは1～10重量部である。

【0043】第3発明で用いられる安定剤としては、金属石鹸系安定剤、有機錫系安定剤及びアンチモン系安定剤から選ばれる1種以上が用いられる。

【0044】上記金属石鹸系安定剤としては、例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カドミウム、ステアリン酸マグネシウム等が挙げられ、これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0045】上記有機錫系安定剤としては、例えば、メルカプチド系、マレート系、カルボキシレート系等の安定剤が挙げられる。また、上記アンチモン系安定剤としては、例えば、アンチモンートリス(イソオクチルチオグリコレート)等が挙げられる。

【0046】第3発明の抗菌・防麩性樹脂組成物において、上記安定剤の配合量は、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して0.1～6重量部であり、好ましくは0.5～3重量部である。配合量が、0.1重量部未満では得られる成形体の熱安定性が低下することがあり、6重量部を超えると安定剤がブリードアウトし、得られる成形体の表面が汚染されることがある。

【0047】第3発明の抗菌・防麩性樹脂組成物には、さらに必要に応じて、第1発明同様の安定化助剤、充填剤、着色剤、滑剤等が添加されてもよい。

【0048】本発明の抗菌・防麩性樹脂組成物は、種々の用途に適応可能であり、各用途における好ましい配合例を表1に示す。

【0049】

【表1】

抗菌・防麩性樹脂組成物の配合(重量部)				用 途
塩化ビニル樹脂	エステル	アンモニウム塩	安定剤	
100	0.3～70	0.2～10	0.1～6	フィルム、シート
100	0.3～130	0.2～20	0.1～6	皮革
100	0.3～80	0.2～10	0.1～6	筒
100	0.3～70	0.2～10	0.1～6	靴中敷シート
100	0.3～50	0.2～7	0.1～6	カード
100	0.3～130	0.2～20	0.1～6	壁紙
100	0.3～120	0.2～15	0.1～6	履物
100	0.3～100	0.2～15	0.1～6	床材

【0050】

【発明の実施の形態】以下、実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0051】(実施例1～4、比較例1～5)表2に示

した配合量の、塩化ビニル樹脂(平均重合度=1350)、式(2)で表されるアルキル鎖中にエーテル結合を有するエステル、式(3)で表されるアンモニウム塩、及び、Ba/Zn系液状安定剤を、卓上小型ニーダーで8分間混合して抗菌・防麩性樹脂組成物を得た。得

られた樹脂組成物を、170℃に加熱した6インチロールで6分間混練した後、卓上プレス機を用いて、175℃、150kgf/cm²、6分のプレス条件で、厚さ1mmのシートに成形した。得られたシートについて、下記1～6の性能評価を行い、その結果を表2に示した。

【0052】1. 抗菌性能

JIS L1902に準拠して、ハローテスト法により、評価用シートの周囲に微生物の発育を阻止するクリアゾーン（ハロー）が発現するかどうかを観察し、ハローの発現のあるものを○と表示した。

測定培地：Heart Infusion Ager (DIFCO 社製 40g/L 精製水) を使用した。

試験方法：滅菌処理（121℃×20分）を行った測定培地20mlをシャーレ中で冷却乾燥した後、以下のコロニーを培地全面に塗布した上に、評価用シート（40mm角）を静置した。30℃×24時間培養した後、評価用シートの周囲に微生物の発育を阻止するクリアゾーン（ハロー）が発現するかどうかを観察した。

・Escherichia coli （大腸菌） 約105個/ml

・Staphylococcus aureus （黄色ブドウ球菌） 約107個/ml

【0053】2. 防麩性能

JIS L1902に準拠して、ハローテスト法により、評価用シートの周囲に微生物の発育を阻止するクリアゾーン（ハロー）が発現するかどうかを観察し、ハロー

の発現のあるものを○と表示した。

測定培地：Potato Dextrose Ager (DIFCO社製 39g/L 精製水) を使用した。

試験方法：滅菌処理（121℃×20分）を行った測定培地20mlをシャーレ中で冷却乾燥した後、以下のコロニーを培地全面に塗布した上に、評価用シート（40mm角）を静置した。30℃×24時間培養した後、評価用シートの周囲に微生物の発育を阻止するクリアゾーン（ハロー）が発現するかどうかを観察した。

・Cladosporium （黒麩属）

【0054】3. 耐水性

シートを50℃の温水中で14日間（336時間）浸漬し、浸漬前後のシート重量を測定し、次の式から重量減少率を算出した。

$$\text{重量減少率 (\%)} = \left[\frac{(\text{試験前の重量} - \text{試験後の重量})}{\text{試験前の重量}} \right] \times 100$$

【0055】4. 熱安定性

シートを180℃のギアオープン中に放置し、シートが黒化するまでの時間を測定した。

5. ブリードアウト性

得られたシートを、70℃で7日間（168時間）加熱した後、シート表面のブリードアウトの有無を目視により観察した。表中、ブリードアウトの無いものを○、ブリードアウトがあるものを×と表示した。

【0056】

【表2】

		実 施 例				比 較 例				
		1	2	3	4	1	2	3	4	5
抗菌・防麩性樹脂組成物	塩化ビニル樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	エステル (2)	30	30	50	50	30	150	0	30	0
	D O P	0	0	0	0	0	0	50	0	30
	アンモニウム塩 (3)	1	5	1	5	25	5	5	0	5
	エポキシ化大豆油	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Ba/Zn系液状安定剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2
性能評価結果	抗菌性能	○	○	○	○	—	○	○	×	○
	防麩性能	○	○	○	○	—	○	○	×	○
	耐水性 (重量%)	0.76	1.87	0.86	1.74	—	2.16	1.01	1.05	4.12
	熱安定性 (分)	50	35	50	35	—	35	35	50	20
	ブリードアウト性	○	○	○	○	×	×	○	×	○

【0057】（実施例5～21）表3及び4に示した配合量の、塩化ビニル樹脂（平均重合度=1350）、式（2）で表されるアルキル鎖中にエーテル結合を有するエステル、式（3）で表されるアンモニウム塩、ステアリン酸バリウム/亜鉛複合系安定剤、ジブチル錫ラウレ

ート、及び、アンチモン-トリブチル（イソクチルチオグリコレート）を、卓上小型ニーダーで8分間混合して抗菌・防麩性樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を、170℃に加熱した6インチロールで6分間混練した後、卓上プレス機を用いて、175℃、150kgf/cm

2、6分のプレス条件で、厚さ1mmのシートに成形した。

【0058】得られたシートについて、実施例1と同様

の性能評価を行い、その結果を表3及び4に示した。

【0059】

【表3】

		実 施 例							
		5	6	7	8	9	10	11	12
抗菌・防黴性樹脂組成物	塩化ビニル樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100
	エステル(2)	30	30	30	50	30	30	80	80
	アンモニウム塩(3)	1	1	1	5	5	5	1	1
	ステアリン酸バリウム/亜鉛複合系	2	-	-	2	-	-	2	-
	ジブチル錫ラウレート	-	2	-	-	2	-	-	2
	アンチモンートリス(イソオクチルチオグリコレート)	-	-	2	-	-	2	-	-
性能評価結果	抗菌性能	○	○	○	○	○	○	○	○
	防黴性能	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐水性(重量%)	0.76	0.73	0.75	1.87	1.80	1.79	0.89	0.88
	熱安定性(分)	50	50	50	35	35	35	50	50
	ブリードアウト性	○	○	○	○	○	○	○	○

【0060】

【表4】

		実 施 例								
		13	14	15	16	17	18	19	20	21
抗菌・防黴性樹脂組成物	塩化ビニル樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	エステル(2)	80	80	80	80	50	50	50	50	50
	アンモニウム塩(3)	1	5	5	5	1	1	1	5	5
	ステアリン酸バリウム/亜鉛複合系	-	2	-	-	2	-	-	-	-
	ジブチル錫ラウレート	-	-	2	-	-	2	-	2	-
	アンチモンートリス(イソオクチルチオグリコレート)	2	-	-	2	-	-	2	-	2
性能評価結果	抗菌性能	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	防黴性能	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐水性(重量%)	0.85	1.74	1.80	1.72	0.96	0.95	0.98	1.95	1.88
	熱安定性(分)	50	35	35	35	55	55	55	40	40
	ブリードアウト性	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0061】

【発明の効果】本発明の抗菌・防黴性樹脂組成物は、上述の構成となされているので、成形時の熱安定性に優

れ、かつ、長期間にわたって耐ブリード性、抗菌性及び防黴性が持続するので、黴の発生やごみの付着等による成形体の品質低下が起こらない。

1

2

L87 ANSWER 1 OF 87 WPIX COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

ACCESSION NUMBER: 1999-283780 [24] WPIX

DOC. NO. CPI: C1999-084021

TITLE: Heat resistant antistatic agent for resin - consisting of compound having counter ion and cationic group in molecule.

DERWENT CLASS: A60 E19

PATENT ASSIGNEE(S): (SANN) SANYO CHEM IND LTD

COUNTRY COUNT: 1

PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG
JP--11092751	A	19990406	(199924)*	4	<--
JP---2909735	B2	19990623	(199930)	4	

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE	
JP--11092751	A	1998JP-0206790	19980722	<--
JP---2909735	B2	1998JP-0206790	19980722	<--

FILING DETAILS:

PATENT NO	KIND	PATENT NO
JP---2909735	B2 Previous Publ.	JP--11092751

PRIORITY APPLN. INFO: 1997JP-0215530 19970725

AB JP 11092751 A UPAB: 19990624

An antistatic agent (I) for resin comprises (A) a compound having (a) a counter anion and (b) a cationic group in the molecule wherein the counter anion (a) is a super acid and the cationic group (b) links to (c) a nonionic molecular chain. Also claimed are : (1) : The cationic group (b) is a quaternary ammonium salt or phosphonium salt. (2) : The counter anion (a) is a super acid having acid coefficient (-H0) of Hammett of at least 12. (3) : The counter anion (a) is a combined super acid of (d) a proton acid and (e) a Lewis acid. (4) : The proton acid is HF, HCl, HBr or HI, the Lewis acid is BF₃, PF₅, SbF₅ or AsF₅. (5) : The nonionic molecular chain is bivalent organic group of bivalent hydrocarbon, ether, thioether, carbonyl, ester, imino, amide, imide, urethane, urea, carbonate, siloxy, heterocyclic structure containing N or O. (6) : An antistatic resin compsn. comprises a resin (II) blending (I) at a ratio of 99.9/0.1-99/10 of (II)/(I) by weight.

USE - The antistatic resin composition is used for manufacturing instrumental cover, housing of electric appliances, etc.

ADVANTAGE - The antistatic agent is more improved in heat stability than conventional ones, when it is blended with a resin having high processing temperature antistatic capacity is not lowered and less discoloured.

Dwg.0/0

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11)特許番号

第2909735号

(45)発行日 平成11年(1999) 6月23日

(24)登録日 平成11年(1999) 4月9日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	FI
C09K 3/16	104 107	C09K 3/16 104E 107D
C08K 5/42 5/55		C08K 5/42 5/55
C08L 101/12		C08L 101/12

請求項の数6(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平10-206790	(73)特許権者	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22)出願日	平成10年(1998) 7月22日	(72)発明者	向井 孝夫 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三 洋化成工業株式会社内
(65)公開番号	特開平11-92751	(72)発明者	佐竹 宗一 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三 洋化成工業株式会社内
(43)公開日	平成11年(1999) 4月6日	(72)発明者	市原 栄次 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三 洋化成工業株式会社内
審査請求日	平成10年(1998) 8月24日		
(31)優先権主張番号	特願平9-215530	審査官	鈴木 恵理子
(32)優先日	平9(1997) 7月25日		
(33)優先権主張国	日本(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐熱性に優れる樹脂用帯電防止剤および帯電防止性樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 対アニオン(a)および分子内に1個の4級アンモニウム塩基またはホスホニウム塩基からなるカチオン性基(b)を有する化合物(A)からなり、該対アニオン(a)がそのHammettの酸度関数(—H₀)が1.2以上の超強酸であり、かつ該カチオン性基(b)が非イオン性分子鎖(c)と結合していることを特徴とする樹脂用帯電防止剤。

【請求項2】 該対アニオン(a)がプロトン酸(d)とルイス酸(e)との組み合わせの超強酸である請求項1記載の樹脂用帯電防止剤。

【請求項3】 該プロトン酸(d)がフッ化水素、塩化水素、臭化水素またはヨウ化水素であり、該ルイス酸(e)が三フッ化ホウ素、五フッ化リン、五フッ化アンチモンまたは五フッ化ヒ素である請求項2記載の樹脂用

帯電防止剤。

【請求項4】 該非イオン性分子鎖(c)が2価の炭化水素基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、イミノ基、アミド基、イミド基、ウレタン基、ウレア基、カーボネート基、シロキシ基および窒素原子もしくは酸素原子を含む複素環構造からなる群から選ばれる1種以上の基を含有する2価の有機基である請求項1～3のいずれか記載の樹脂用帯電防止剤。

【請求項5】 請求項1～4いずれか記載の樹脂用帯電防止剤(1)を熱可塑性樹脂(11)に含有させてなることを特徴とする帯電防止性樹脂組成物。

【請求項6】 該樹脂用帯電防止剤(1)/熱可塑性樹脂(11)が重量比で0.1/99.9～10/90である請求項5記載の帯電防止性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は耐熱性に優れる樹脂用帯電防止剤に関する。さらに詳しくは、樹脂成形時や加熱混練時の熱履歴によっても帯電防止効果が低下しない耐熱性に優れた樹脂用帯電防止剤；およびこれを含有する耐熱性に優れた帯電防止性樹脂組成物に関するものであり、電気器具の計器カバー、ハウジング等の広範囲にわたって利用することができる樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のカチオン型樹脂用帯電防止剤は耐熱性が不足しているため、樹脂成形時や他の添加剤との加熱混練時に帯電防止剤が熱分解を起こし、帯電防止効果の低下や着色や不透明化などの外観不良の原因となっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、カチオン型帯電防止剤の耐熱性を向上させることにより、熱成形時や加熱混練時に熱分解を起こさない樹脂用帯電防止剤を提供することにある。

【0004】

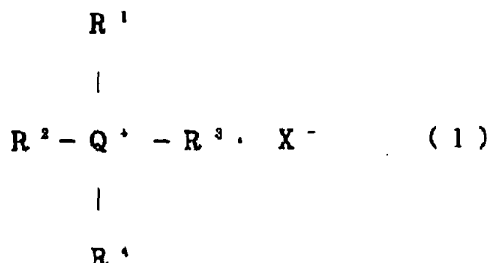
【課題を解決しようとする手段】本発明者らは高温条件下でも熱分解を起こさないカチオン性化合物について鋭意検討した結果、耐熱性に優れるカチオン型樹脂用帯電防止剤を見だし、本発明に到達した。

【0005】すなわち本発明は、対アニオン（a）および分子内に1個の4級アンモニウム塩基またはホスホニウム塩基からなるカチオン性基（b）を有する化合物（A）からなり、該対アニオン（a）がそのHammettの酸度関数（ $-H_0$ ）が12以上の超強酸であり、かつ該カチオン性基（b）が非イオン性分子鎖（c）と結合していることを特徴とする樹脂用帯電防止剤である。

【0006】

【発明実施の形態】本発明の樹脂用帯電防止剤は、対アニオン（a）および分子内に1個の4級アンモニウム塩基またはホスホニウム塩基からなるカチオン性基（b）を有する下記一般式で示される化合物（A）からなる。式中、Qは窒素原子またはリン原子であり、置換基 $R^1 \sim R^4$ はその基中に非イオン性分子鎖（c）を含有している。置換基 $R^1 \sim R^4$ のうちの2個が互いに結合して環を形成していてもよい。また、 X^- は超強酸のアニオンである。

【化1】



【0007】本発明における対アニオン（a）は、 $-H_{\text{ammett}}$ の酸度関数（ $-H_0$ ）が12以上の超強酸である。Hammettの酸度関数（ $-H_0$ ）が12未満の場合、耐熱性が不十分となる。具体的な例として、①プロトン酸（d）とルイス酸（e）との組み合わせから誘導される超強酸（四フッ化硼素酸、六フッ化リン酸など）、②トリフロオロメタンスルホン酸などの超強酸が挙げられる。

【0008】本発明におけるプロトン酸（d）の具体的な例としては、フッ化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素などが挙げられる。また、本発明におけるルイス酸（e）の具体的な例としては、三フッ化ホウ素、五フッ化リン、五フッ化アンチモン、五フッ化ヒ素などが挙げられる。

【0009】プロトン酸類（d）とルイス酸類（e）の組み合わせは任意であるが、例えば四フッ化硼素酸、六フッ化リン酸、塩化三フッ化硼素酸などが挙げられる。さらにこれらの組み合わせ同士の混合物でもよい。

【0010】本発明のカチオン性基（b）は、窒素原子またはリン原子が、炭化水素基、または非イオン性分子鎖（c）で分断された炭化水素基と結合したものである。カチオン性基（b）が含有する非イオン性分子鎖（c）の具体的な構造としては、炭化水素基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、イミノ基、アミド基、ウレタン基、ウレア基、カーボネート基、シロキシ基、窒素原子もしくは酸素原子を含む複素環構造の基などの2価の有機基である。これらの1種だけ含有してもよいし2種以上含有してもよい。

【0011】本発明のカチオン型樹脂用帯電防止剤の製造方法を以下に示す。

【0012】本発明のカチオン型樹脂用帯電防止剤は、通常、例えば第3級アミンを塩化メチルなどのアルキル化剤との反応により塩化4級アンモニウム塩とし、次に本発明の対アニオン（a）のナトリウム塩（例えば四フッ化硼素酸ナトリウムなど）により塩交換反応を行うことにより得られる。この塩交換反応は室温で起こり、また必要により生成した塩化ナトリウムなどの塩は除去する。メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの低級アルコール等の有機溶剤や水などの溶剤中で行うことが望ましい。さらに第3級アミンとジメチル炭酸により得られる4級アンモニウム塩に四フッ化硼素酸水溶液を加えて塩交換反応を行う方法がある。

【0013】また、本発明のカチオン性基（b）の分子量は特に低分子量のものには限定されず、出発物質として1個のアミノ基を末端または分子鎖中に有するオリゴマー（例えば、分子量1000の末端アミノ基含有ポリプロピレングリコール変性物など）を同様にアルキル化剤で4級化塩とし、次に目的の対アニオンのナトリウム塩（例えば四フッ化硼素酸ナトリウムなど）により塩交換反応を行うことによっても得られる。このようにして

得られた本発明の帯電防止剤は通常固状のものである。水または温湯には不溶ないし難溶のものがほとんどである。

【0014】本発明の使用対象の熱可塑性樹脂(11)としては、アクリル系樹脂(ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸など)、ポリオレフィン系樹脂(ポリエチレン、ポリプロピレンなど)、ポリステレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ABS系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂などの樹脂が挙げられる。

【0015】本発明の樹脂用帯電防止剤(1)の添加量は、樹脂用帯電防止剤(1)/熱可塑性樹脂(11)が重量比で、通常0.1/99.9~10/90、好ましくは0.1/99.9~5/95である。

【0016】本発明の帯電防止剤の添加方法は、①帯電防止剤とペレットまたは粉末状の樹脂とを混合機で所定濃度になるように配合し均一に混合後、押し出し機で加熱溶融混練して樹脂組成物を得、次に加熱成形機または射出成形機等を用いて常法に従って成形加工する方法や、②あらかじめ高濃度の帯電防止剤を配合したいいわゆるマスターバッチを作成しておき、次いで帯電防止剤を含まない樹脂でこれを所定の濃度まで希釈してから成形加工する方法等が挙げられ、好ましくは後者のマスターバッチ法である。また、本発明の帯電防止剤は必要により、他の添加剤、例えば安定剤(例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、老化防止剤)、滑剤(例えばシリカ、ワックス、脂肪酸エステル)、無機充填剤(例えば酸化チタン、炭化カルシウム)、難燃剤(例えばヘキサブロモベンゼン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム)、顔料などを一緒に添加してもよい。本発明の帯電防止剤を添加した樹脂の形態としては、注型物、射出物、シート状やフィルムなどの成型品があげられる。

【0017】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中の部は重量部を示す。

【0018】製造例1

攪拌機及び温度計を取り付けた1Lのオートクレーブにジラウリルメチルアミン367gとイソプロパノール300gを加えて攪拌しながら反応容器中の温度を80℃に保ち、メチルクロライド60gを1時間かけて徐々に滴下後、同温度で4時間熟成した。イソプロパノールを留去後、水300gと四フッ化硼素酸ナトリウム110gを加え、室温で1時間攪拌した。析出した塩を濾過した後、水洗を行い、減圧乾燥後、本発明の帯電防止剤(A-1)を得た。このものは常温で白色、軟固体、水難溶性であった。

【0019】製造例2

攪拌機及び温度計を取り付けた1Lのオートクレーブに

ステアリルジメチルアミン297gとイソプロパノール300gを加えて攪拌しながら反応容器中の温度を80℃に保ち、メチルクロライド60gを1時間かけて徐々に滴下後、同温度で4時間熟成した。イソプロパノールを留去後、水300gとトリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム150gを加え、室温で1時間攪拌した。析出した塩を濾過した後、水洗を行い、減圧乾燥後、本発明の帯電防止剤(A-2)を得た。このものは常温で白色、軟固体、水難溶性であった。

【0020】製造例3

攪拌機及び温度計を取り付けた1Lのオートクレーブにステアラミドエチルジエチルアミン372gとイソプロパノール300gを加えて攪拌しながら反応容器中の温度を80℃に保ち、メチルクロライド60gを1時間かけて徐々に滴下後、同温度で4時間熟成した。イソプロパノールを留去後、水300gと四フッ化硼素酸ナトリウム110gを加え、室温で1時間攪拌した。析出した塩を濾過した後、水洗を行い、減圧乾燥後、本発明の帯電防止剤(A-3)を得た。このものは常温で白色、軟固体、水難溶性であった。

【0021】実施例1

ポリカーボネート樹脂100部に製造例1で得られた樹脂用帯電防止剤(A-1)4部を添加し、ヘンツェルミキサーをもちいて均一に混合、ついで270~280℃に設定した二軸押出機で溶融混練して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を230℃、10分間加圧成形機にかけて成形して、10cm×10cmで厚さ1mmのプレート状の試料を得た。

実施例2、3

製造例2および3で得られた樹脂用帯電防止剤(A-2)、(A-3)を用いる以外は実施例1と同様にして試料を作成した。

比較例1、2

比較の帯電防止剤として、塩化ジラウリルメチルアンモニウムおよび塩化ステアリルジメチルアンモニウムを用いる以外は実施例1と同様にして比較のための試料を作成した。

【0022】<試料の評価>

(1) 帯電防止性

試料を20℃、65%R.H.の湿調室に48時間放置後、同雰囲気下でアドバンテスト社製の超絶縁計を用いて表面固有抵抗を測定した。その結果を表1に示す。

(2) 耐熱性

①成形直後と②さらに160℃、80%R.H.で24時間加熱した後のプレートの外観変化を観察した結果を表1に示す。なお、ブランクとして、帯電防止剤を添加しないポリカーボネート樹脂で評価した。

【0023】

【表1】

	表面固有抵抗		プレートの外観変化	
	Ω			
	成形直後	加熱後	成形直後	加熱後
実施例1	5×10^{12}	9×10^{14}	無色透明	無色透明
実施例2	3×10^{12}	8×10^{12}	無色透明	無色透明
実施例3	4×10^{12}	8×10^{12}	無色透明	無色透明
比較例1	7×10^{12}	2×10^{15}	淡黄色透明	黄褐色不透明
比較例2	2×10^{12}	2×10^{15}	黄褐色透明	黄褐色不透明
ブランク	1×10^{16}	1×10^{18}	無色透明	無色透明

【0024】特定の対アニオン性基を導入した本発明のカチオン型帯電防止剤は耐熱性に優れ、過激な加熱条件下で放置しても帯電防止性を保持しながら樹脂の変色を起こさないことが認められる。

【0025】

【発明の効果】本発明の帯電防止剤及び樹脂組成物は従来のものより熱安定性に優れ、成形温度の高い樹脂に添

加しても帯電防止性の低下や外観変色を起こさない。従って、ポリカーボネート、ポリエステル等を使用すれば、その樹脂が持っている透明性を阻害せず、従来品のように用途の制限を受けることなく、種々の用途（例えば電気器具の計器カバー、ハウジング、フィルム等）に適用しても良好な結果をもたらす。

フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 平 8-225678 (JP, A)
特開 昭 64-90284 (JP, A)

(58) 調査した分野(Int. Cl. ⁶, DB名)
C09K 3/16
C08K 5/42 - 5/55
C08L 101/12
CA (STN)
WPI/L (QUESTEL)